Die Zersetzung von Chloroform durch Röntgenstrahlen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

Genehmigt von der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

Von
Otto Kopp
aus Köln am Rhein

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Juni 1940
Tag der Promotion: 16. September 1940

N 41

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Referenten: Prof. Dr. Günther
Prof. Dr. Bodenstein

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550812_0029

Meinen lieben Eltern
in
Dankbarkeit gewidmet.

Daß aus flüssigem Chloroform unter Einfluß von Röntgenstrahlen Chlorwasserstoff abgespalten wird, wurde von G. Cronheim und P. Günther[1]) gezeigt. Der Betrag an Sekundärelektronenenergie, der zur Abspaltung von 1 Mol. Chlorwasserstoff erforderlich ist, wurde zu 21 kcal. bestimmt. Zur Deutung des Reaktionsverlaufs im einzelnen wurde ein Kettenmechanismus angenommen, dessen Länge 10 bis 20 Glieder betragen sollte. Diese Abschätzung der Kettenlänge wurde auf Grund des Einflusses gemacht, den Sauerstoff auf die Reaktion auszuüben vermag.

Seither ist von G. Harker [2]) die Röntgenempfindlichkeit des Chloroform ungefähr quantitativ bestätigt worden. Harker fand, daß zum Zerfall eines Moles Chloroform bei der Aufstrahlung ungefilterter Röntgenstrahlung 29,8 kcal. Sekundärelektronenenergie erforderlich sei. Wenn auch diese Zahl aus später darzulegenden Gründen mit der Angabe von Cronheim und Günther nicht direkt vergleichbar ist, so bestätigt sie doch, daß die Röntgenempfindlichkeit vom Chloroform in dieser Größenordnung liegt.

Einen Kettenmechanismus hat seither auch Douglas Hill[3]) beim photochemischen Zerfall von Chloroform gefunden, nämlich bei der Zersetzung von Chloroformdampf mit ultraviolettem Licht. Aus seinen Versuchen ergibt sich die Quantenausbeute 4 in erheblicher Abweichung von der für die Röntgenreaktion im flüssigen Chlorform angenommenen Kettenlänge von größenordnungsmäßig 10—20. Es erschien daher wünschenswert, durch neue Versuche festzustellen, ob das Chloroform im Gaszustand dieselbe Röntgenempfindlichkeit besitzt wie im flüssigen Zustand, oder ob eine geringere Empfindlichkeit gegen Röntgenstrahlen im Sinne einer kürzeren Kettenlänge festzustellen ist. Eine Bestrahlungsapparatur für Gasreaktionen war inzwischen von P. Günther und H. Theobald[4]) und P. Günther und L. Holzapfel[5]) entwickelt worden, bei der das Bestrahlungsgefäß zugleich die Kompressionskugel eines Mac Leod-Manometers war.

---

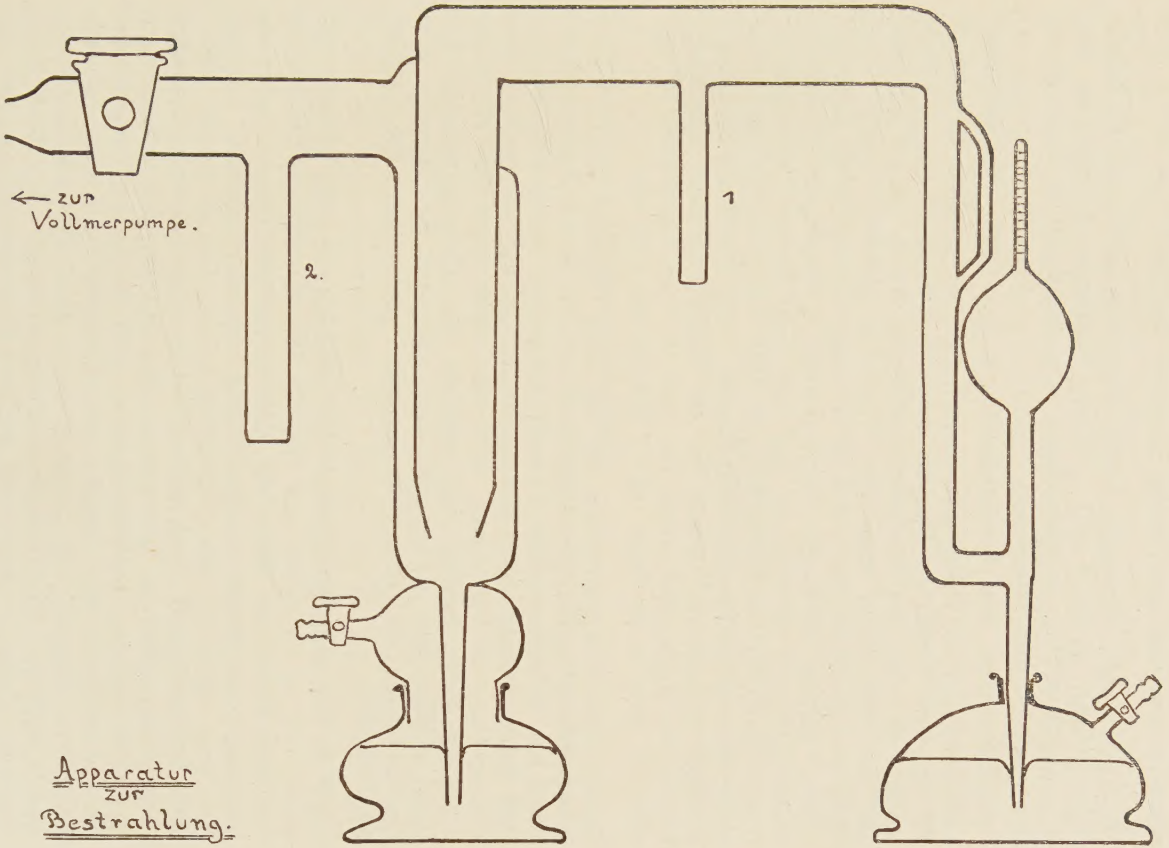
[1]) G. Cronheim und Günther, Z. physik. Chem., B. 9, 201—228, 1930.
[2]) G. Harker, J. Proc. Roy. Soc., New South Wales, 96—117, 67, 1933.
[3]) Douglas Hill, Journ. Amer. chem. Soc. 54, 32—40, 1932.
[4]) P. Günther und H. Theobald, Z. physik. Chem. (B) 40, 1—35, 1938.
[5]) P. Günther und L. Holzapfel, Z. physik. Chem. (B) 42, 346—358, 1939.

Die neuen Versuche erwiesen eine wesentlich geringere Röntgenempfindlichkeit des dampfförmigen Chloroforms als des flüssigen. Die Röntgenempfindlichkeit im Gaszustand widerspricht nicht einer Kettenlänge von 4 Gliedern, doch reichte die Leistungsfähigkeit der Versuchsapparatur zur Bestimmung der Kettenlänge vorläufig noch nicht hin. Um die Grundlagen für die Berechnung der Kettenlänge im flüssigen Chloroform bei Cronheim und Günther erneut zu prüfen, wurden noch einige Feststellungen am flüssigen Chloroform und auch am flüssigen Tetrachlorkohlenstoff unter Zusatz von Verunreinigungen, im wesentlichen von Wasser und von Sauerstoff gemacht.

A. Versuche mit Chloroform-Dampf.

Der gebildete Chlorwasserstoff sollte durch seinen Druck nachgewiesen werden, nachdem das Chloroform mit flüssiger Luft ausgefroren war. (Dampfdruck verschwindend). Da zur Bestrahlung bei Zimmertemperatur wegen der Sättigung des Chloroformdampfes nur etwa 125 mm eingefüllt werden konnten, mußte mit weicher Strahlung gearbeitet werden, um ausreichende Absorption zu bekommen.

Als Bestrahlungsgefäß (siehe Zeichnung) diente die 100 ccm fassende Kompressionskugel eines Mac Leod-Manometers von 5 cm Durchmesser, auf der die Meßkapillare von 1 mm Durchmesser und 10 cm Länge saß. Von dem unten antretenden Steigrohr für das Quecksilber führte seitlich ein 1 cm weites Rohr zu einer 1,5 cm breiten und 12 cm langen Ausfrierfalle. Von dieser Falle aus ging ein 2,5 cm weites Rohr über einen Quecksilberverschluß zu der Hauptvorratsfalle für Chloroform. Jeder mit Fett geschmierte Hahn mußte prinzipiell wegen der großen Fettlößlichkeit des Chloroforms vermieden werden. Gegen die Quecksilberdampfstrahlpumpe war das System hinter dem Quecksilberverschluß zwar mit einem Hahn mit weiter Bohrung abschließbar, doch lag zwischen der eben beschriebenen Apparatur und der Vollmer-Pumpe eine mit flüssiger Luft tief gekühlte Falle. Die ganze Versuchsanordnung bestand aus Thüringer Glas. Das Gesamtvolumen der Apparatur bis zum Quecksilberverschluß betrug etwa 300 ccm. Bevor mit dem eigentlichen Bestrahlungsversuch begonnen wurde, mußte die Apparatur so lange unter Erwärmung ausgepumpt werden, bis die Meßkapillare des Mac Leod-Manometers einen konstanten Druck von 10^{-5} mm Quecksilber zeigte. Wenn das Chloroform zu 125 mm Druck bei Zimmertemperatur eingefüllt war, ging nach dem Kühlen der Falle (1) mit flüssiger Luft der Druck auf 10^{-3} mm herunter und blieb so konstant. Da die zu untersuchende Substanz eine geringe Röntgenempfindlichkeit besaß, mußte die zu absorbierende Strahlungs-



Apparatur zur Bestrahlung.

energie möglichst groß gemacht werden. Das Kugelvolum wurde 100%ig mit Röntgenlicht erfüllt; dies war erreicht bei einem Abstand von 6 cm zwischen dem Fenster der Röhre und der Kugel.

Als Strahlenquelle diente eine Siemens-Feinstrukturröhre mit Cu-Anode (Betriebsdaten: 40 kV 7 mA). Weitere Filterungen erfolgten bei den in gasförmiger Phase durchgeführten Versuchen durch die 2 mm starke Glaswand der Mac Leod-Kugel.

Das Chloroform vom Brechungsindex $n\,{}^{D}_{20} = 1{,}4451$ (Schering und Kahlbaum) war zur Reinigung zweimal destilliert worden. Es enthielt bei längerem Stehen im Dunkeln keine nachweisbare Menge Chlorwasserstoff. Bei den Röntgenbestrahlungen wurde darauf geachtet, daß das Chloroform kaum vom Tageslicht getroffen wurde. Der Chloroformdampf erwies sich auch bei längerem Stehen als völlig unzersetzt haltbar. Bei allen Versuchen mit gasförmigem Chloroform wurde prinzipiell so verfahren, daß eine kleine Menge Chloroform im Hochvakuum aus der Vorratsfalle mit Hilfe von flüssiger Luft in die kleine Ausfrierfalle hineindestilliert wurde. Nach Einfüllung des dampfförmigen Chloroforms wurde bis zur Einstellung eines konstanten Druckes bei Zimmertemperatur, der etwa 10^{-3} mm Quecksilber betrug, gewartet, was in der Regel nach 2 Stunden der Fall war.

Bei den Bestrahlungsversuchen war nun nach 7 Stunden (40 kV 7 mA) kein Druckanstieg über den Ausgangsdruck von 10^{-3} mm nachweisbar. Wenn man in einem anderen Versuch eine geringe Menge Chlorwasserstoff sicher erzeugt, indem man durch das Geißler-Rohr, das mit dem Vakuum-Raum in Verbindung stand, für einen Augenblick eine Gasentladung hindurchgehen ließ, während der Chloroformdampf das Gefäß erfüllte, trat sofort nach dem Ausfrieren des Dampfes eine Druckerhöhung ein, und zwar ungefähr proportional der Laufzeit des Induktors.

Wäre die Röntgenempfindlichkeit des Chloroformdampfes so groß gewesen, wie es Cronheim und Günther für das flüssige Chloroform bestimmt hatten, so hätte ein Chlorwasserstoff-Druck von etwa $1{,}5 \times 10^{-1}$ mm durch die Bestrahlung entstehen müssen, was im Mac Leod leicht zu messen gewesen wäre. Ein so großer Effekt hätte bestimmt nicht durch Lösungs- oder Absorptionserscheinungen verlorengehen können. Dieser zu erwartende Effekt ließ sich aus einer überschlagsmäßigen Bestimmung der im Chloroformdampf absorbierten Energie und aus der Angabe von Cronheim berechnen, wonach $3{,}8 \times 10^{8}$ r. Einheiten zur Bildung von 1 Mol. Chlorwasserstoff erforderlich sind. Aus Intensitätsbestimmungen mit dem Wulff'schen Ionometer hinter der leeren und gefüllten Bestrahlungskugel, ließ sich entnehmen, daß etwa 0,05 r Einheiten je Sekunde vom Chloroform-

Dampf absorbiert wurden. Für die Bestrahlungszeit von 7 Stunden berechnet sich dann die Bildung von $3{,}2 \times 10^{-6}$ Mol. Chlorwasserstoff, wodurch in dem geschlossenen Volumen von 300 ccm ein Druck von $1{,}5 \times 10^{-1}$ mm entstehen mußte. Dieser negative experimentelle Befund schließt es aus, daß das bestrahlte gasförmige Chloroform dieselbe Röntgenempfindlichkeit hat, wie sie von Cronheim und Günther für das flüssige Chloroform festgestellt worden war. Es liegt nahe, eine verringerte Röntgenempfindlichkeit auf eine geringere Kettenlänge zurückzuführen. Man kann nun die Frage erörtern, wie groß mindestens das Verhältnis der Kettenlänge in den beiden Aggregatzuständen sein kann. Es ist möglich, daß sich eine Chlorwasserstoffentwicklung entsprechend einem Druck von 10^{-2} mm durch Absorption und Lösung der Messung entzogen hätte, das wäre etwa der 15. Teil des erwarteten Effektes. Demnach muß die Kettenlänge im gasförmigen Zustand mindestens etwa 10—15 mal kürzer sein als im flüssigen. Da es nach Überlegungen von Cronheim auch möglich erscheint, die Kettenlänge in der Flüssigkeit zu 40—60 Gliedern anzunehmen, so stellt der negative experimentelle Befund keinen Widerspruch gegen die Annahme dar, daß sie im Gaszustand, entsprechend der Messung von Douglas Hill, 4 betrüge.

B. Versuche mit flüssigem Chloroform.

Um die Unterlagen zu sichern, die Cronheim bei seinen Berechnungen über die Kettenlänge vorgelegen hatten, wurde der Einfluß der Reinheit des flüssigen Chloroforms auf seine Röntgenzersetzung noch einmal experimentell untersucht.

Als Verunreinigung kam vor allen Dingen Wasser und Sauerstoff in Frage, die zwar schwer völlig auszuschließen, aber leicht in größeren Mengen hinzuzufügen sind. Außerdem waren die Abweichungen zu klären, die einerseits zwischen der Arbeit von G. Harker über den Röntgenzerfall und den α-Strahlenzerfall des Chloroforms und andererseits der Arbeit von Cronheim besteht.

Die Versuchsanordnung war im wesentlichen die von Cronheim. Abweichend wurde nur die Befreiung von Sauerstoff durch mehrfaches Destillieren im Hochvakuum durchgeführt. Bei Cronheim war das Chloroform nach dem Stehen über metallischem Natrium im Stickstoffstrom abdestilliert worden. Abgesehen von der Möglichkeit, daß hierbei kettenabbrechende Körper in die Substanz gelangen konnten, sollte auch die Explosionsgefahr umgangen werden, die nach Versuchen von Staudinger und von Lenze bei der Handhabung von Alkalimetallen in Kontakt mit Chlorkohlenstoffverbindungen besteht. Überhaupt wurden abweichend von Cronheim die Flüssigkeitsbewegungen meistens durch Destillation und nur selten durch Gießen herbeigeführt.

Bei den Versuchen mit flüssiger Substanz (Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff) diente als Bestrahlungsgefäß eine trommelförmige Quarzküvette von 50 mm Durchmesser und 35 mm Tiefe. Die Quarzwandstärke betrug ungefähr 2 mm. In der Mitte der gebogenen Seitenwand war ein Rohransatz mit einem Quarz-Glasübergangsstück, das in der oben beschriebenen Apparatur unmittelbar vor dem Vorratsgefäß mittels eines kapillaren Überganges an ein T-Stück angesetzt wurde. Durch diese Anordnung konnte bei Hochvakuum gearbeitet werden, und man war sicher, daß keine Luft oder Wasser bei der nachfolgenden Bestrahlung zugegen war. Bei den Versuchen in flüssiger Phase wurde die zu untersuchende Flüssigkeit in die entsprechende Küvette hineindestilliert, im Hochvakuum mit flüssiger Luft ausgefroren, abgepumpt und nach einiger Zeit das Reaktionsgefäß unter Vakuum abgeschmolzen. War jedoch die zu bestrahlende Flüssigkeit nach dem Destillieren noch mit Sauerstoff zu sättigen, so wurde diese Quarz-Küvette durch eine Küvette aus Jenaer Glas mit ähnlichen Abmessungen (47 mm Durchmesser, 33 mm Tiefe, 2 mm Glaswand) ersetzt.

Als Strahlenquelle diente bei den Versuchen in flüssiger Phase eine Metallix-Röhre von C.H.F. Müller mit Wo-Antikathode und 0,5 Al-Filter. (Betriebsdaten: 80 kV 8 mA, 65 kV 8 mA, 65 kV 6 mA). Weitere Filterungen erfolgen bei den Belichtungen im flüssigen Medium durch die 2 mm starke Wand der Quarz- bzw. Glas-Küvette. Für die Intensitätsmessungen wurde ein durch die P.T.R. geeichtes Ionometer nach Wulff mit Glocker'scher Fingerhut-Kamera benutzt. Zur Bestimmung der Wellenlänge durch Absorption in Aluminium wurde das Fenster des jeweils benutzten Bestrahlungsgefäßes mit vor die Röhre gelegt. Für 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0 mm Aluminium war $\frac{\mu}{\varrho}$ im Mittel 0,5970 für das Jenaer Glasgefäß und $\frac{\mu}{\varrho}$ im Mittel für die Quarz-Küvette 0,6106. Durch Einsetzen dieser Werte in die Formel von Walter[6]) ergibt sich die Wellenlänge λ zu 0,31 Å.

Für die Auswertung der Bestrahlungsversuche ist die Kenntnis des Absorptionskoeffizienten bzw. Streukoeffizienten der Luft für die angegebene Wellenlänge erforderlich. Mit Hilfe dieser Größen kann die Umrechnung der r. Einheiten in Erg. erfolgen. Nach Messungen von Schocken[7]) beträgt $\frac{\mu}{\varrho} = 0{,}269$ für $\lambda = 0{,}31$ Å; mit Hilfe dieser

[6]) Walter, Fortgesch. Röntgenstr. 35 (1927), 929, 1308 zitiert nach Landolf-Börnstein 2. Erg. Bd. II, S. 580.

[7]) Schocken Ztschr f. Phys., Bd. 58, 39 (1929).

bei Schocken angegebenen Extrapolationsformel ergibt sich der Streukoeffizient für diese Wellenlänge $\frac{\sigma}{\varrho} = 0{,}176$. Nimmt man die Ionisierungsarbeit in Luft zu 32,2 e Volt an, so ist eine r. Einheit bei dieser Wellenlänge 212 Erg. äquivalent.

Der Absorptionskoeffizient des Chloroforms wurde in Quarz sowie im Jenaer Glasgefäß durch abwechselnde Füllung durch Luft und Chloroform bestimmt. Er ergab sich im Mittel für das Quarzgefäß zu 0,973, für das Glasgefäß im Mittel zu 0,945. Der nach einer Interpolationsformel von Allen für die Wellenlänge von 0,31 Å sich ergebende Wert beträgt $\frac{\mu}{\varrho} = 1{,}05$ für das Glas- und Quarzgefäß.

Tabelle 1.

Gesamtmenge $CHCl_3$ in Gramm	Belicht.-Dauer i. Std. W.-Antik. 65 kV 6 mA	Art des Bestrahlungsgefäßes	Vom $CHCl_3$		
			absorbierte Energie in r-Einheiten	absorbierte Energie in Erg	absorbierte Energie in kcal
68	12	Jenaer Glas	67500	$1{,}42 \times 10^7$	0,00034
85	12	Quarz	89600	$1{,}89 \times 10^7$	0,00045

Benutzt wurden Präparate der Firma Schering & Kahlbaum. Für die verschiedenen Versuchsreihen wurde Chloroform mit bestimmtem Brechungsindex ($n_{20}^{D} = 1{,}4451$) in Anwendung gebracht, das absolut sauerstoffrei war. Da dieses Chloroform nur begrenzte Zeit haltbar ist, wurde vor jedem Bestrahlungsversuch auf Chlorwasserstoff oder Chlor oder Chloroxyde geprüft. Ein zweites Mal wurde von Chloroform („zur Analyse") mit 1% Alkohol ausgegangen. Sollte Chloroform ohne Alkohol zu den entsprechenden Versuchen gebraucht werden, so wurde dieses Produkt 10 mal mit der gleichen Menge von dest. Wasser ausgeschüttelt, wobei der zugemischte Alkohol entfernt wurde. Für die Meßversuche mit Tetrachlorkohlenstoff kam CCl_4 „zur Analyse schwefelfrei" zur Anwendung. Sollten Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff zu den Versuchen wasserfrei sein, so wurde 24 Stunden lang über Calciumchlorid getrocknet und aus einem gewöhnlichen Destillierkolben aus Jenaer Glas in das Bestrahlungsgefäß direkt oder in die Vorratsfalle (2) an der Apparatur hineindestilliert. Der bei einigen Versuchen zur Sättigung dienende Sauerstoff wurde einer Bombe entnommen und 1 Stunde lang in die entsprechende Flüssigkeit eingeleitet.

Nach der Bestrahlung der flüssigen Substanzen wurde eine alliquote Menge (20 bzw. 25 ccm) des Küvetten-Inhaltes einer Analyse nach Prikladowitzky und Appolonow[8]) (Jodometrische Mikromethode) unterworfen, die zur Ermittlung des HCl-Gehaltes diente. 25 ccm des bestrahlten Chloroforms oder Tetrachlorkohlenstoffes wurden 3 mal mit der gleichen Menge von dest. Wasser ausgeschüttelt. Zu den wäßrigen Auszügen wurde 1 ccm konz. HNO_3 hinzugegeben und 2 ccm $AgNO_3$ $\frac{1}{100}$ n. Die Lösung wurde 15—20 Minuten zum Sieden erhitzt, abgekühlt und das Chlorsilber abfiltriert. Im Filtrat wurde nach Zusatz von ein paar Tropfen einer Stärkelösung das überschüssige Silber mit einer Jod/Jodkali-Lösung bis zur auftretenden Blaufärbung zurücktitriert. 0,01 ccm werden von der verbrauchten Jodlösung abgezogen, weil diese Menge nach den Angaben der Originalarbeit zur Erzeugung der blauen Farbe erforderlich ist. Die Titer der Silbernitratlösung und der Jod/Jodkali-Lösung wurden mit einer genauen Natriumchloridlösung $\frac{1}{100}$n ermittelt. Die HClO-Ausbeute wurde mit Hilfe folgender Methode[9]) festgestellt: 25 ccm des bestrahlten Chloroforms bzw. Tetrachlorkohlenstoffes wurden 4—5 mal mit der gleichen Menge einer salzsauren 2,5%ig Kaliumjodid-Lösung ausgeschüttelt. Die gesammelten Auszüge wurden nach Zusatz von ein paar Tropfen einer Stärkelösung mit einer genauen $\frac{1}{100}$n-Natriumthiosulfat-Lösung titriert. Bei allen Versuchen wurde eine unter sonst gleichen Bedingungen aufbewahrte, nicht bestrahlte Menge der betreffenden Flüssigkeit, parallel mit der bestrahlten auf Chlorwasserstoff und unterchlorige Säure quantitativ geprüft. Bei diesen Blindversuchen gelang es in keinem Falle, nennenswerte Mengen an Chlorid bzw. Hypochlorit nachzuweisen.

I. Bestrahlung von reinem Chloroform und sauerstoffhaltigem Chloroform.

Größenordnungsmäßige Bestimmung der Elektronenenergie.

Zunächst wurde eine größenordnungsmäßige Nachprüfung des von Cronheim gegebenen Wertes der Elektronenenergie durchgeführt, das Chloroform durch mehrfaches Destillieren im Hochvakuum von Sauerstoff befreit und durch längere Berührung mit Calciumchlorid getrocknet. Bei der Analyse zeigte sich die Bildung von Chlorwasserstoff und die völlige Abwesenheit von jodabscheidenden Stoffen. Die Versuche sind in Tabelle 2 zusammengestellt. In der 5. Spalte ist die gesamte Energie in r. Einheiten angegeben. In der nächsten Spalte ist die absorbierte Energie unter vereinfachender Annahme über den

[8]) Prikladowitzky und Apollonow, Bioch. Z. 200, 133, 1929.
[9]) Treadwell, Kurzes Lehrbuch der quantitativen Analyse.

Tabelle 2. Chloroform mit best. Brechungsindex, wasser- und sauerstoffrei.

Versuchs-Nr.	Bestrahl.-Bedingung	Belichtungs-Dauer in Std.	Art des Bestrahl.-Gefäßes	Angewandte Menge $CHCl_3$ in Gramm	Eingestr. Energie in r	Energie nach Schwächung im $CHCl_3$ absorbiert	Chlorwasserstoff in 10^{-6} Mol.	Chlorwasserstoff-Ausbeute in Mol pro 1 r
1 a)	W.-Antik. 80 kV 8 mA	20 } 46	Rundkolben	133	—	—	15,07	—
1 b)	Mo.-Antik. 42 kV 12 mA	26 }	Thür. Glas	133	—	—	15,02	—
a)	W.-Antik. 80 kV 8 mA	20	„	116	221000	218000	13,8	$12{,}0\times10^{-1}$
2 b)	„	20	„	116	221000	218000	14,5	$12{,}5\times10^{-10}$
c)	„	20	„	116	221000	218000	14,9	$12{,}9\times10^{-10}$
3 a)	W.-Antik. 65 kV 8 mA	20	Quarz	77	152000	151000	11,0	$13{,}8\times10^{-10}$
3 b)	„	20	„	77	152000	151000	11,0	$13{,}8\times10^{-10}$

Strahlengang abgeschätzt. Dazu ist als weitere Vereinfachung eine vollständige Absorption der Streustrahlung angenommen. So ist dieser Energiebetrag sicher erheblich zu hoch eingesetzt. Eine genaue Berechnung wäre gar nicht durchführbar gewesen, da die Strahlung abweichend von den Versuchen Cronheims nicht annähernd homogen war. In der letzten Spalte ist die Anzahl von Mol. Chlorwasserstoff eingesetzt, die nach der Überschlagsberechnung der Absorption von einer absorbierten r. Einheit entspricht. Berechnet man umgekehrt daraus die Anzahl von r. Einheiten, die zur Bildung von 1 Mol. Chlorwasserstoff erforderlich sind, so ergibt sich $7{,}7 \times 10^8$ r. Einheiten gegenüber dem Cronheim'schen Wert $3{,}8 \times 10^8$. Da bei den Versuchen die Energie nur überschlagen werden konnte, und zwar sicher in dem Sinne, daß sie erheblich zu groß angenommen wurde, so stellt das Versuchsergebnis eine ungefähre Bestätigung der zweifellos richtigeren Zahl von Cronheim dar. Diese Feststellung ist wichtig im Hinblick auf den vorher beschriebenen Versuch mit dem Dampf des gleichen Chloroforms, das also zweifellos in flüssiger Phase eine größere Röntgenempfindlichkeit hat, als in dampfförmiger.

Die Arbeit von Harker über den Röntgenzerfall von Chloroform bedarf im Hinblick auf unsere Versuche in zweierlei Hinsicht einer Erörterung, nämlich in bezug auf den Verlauf der Reaktion und in bezug auf die erforderliche Anregungsenergie. Der Verfasser ist der Meinung, daß beim Röntgenzerfall vom reinen Chloroform nicht Chlorwasserstoff, sondern elementares Chlor entstünde. Nun beginnt sehr wahrscheinlich die Röntgenreaktion mit der Abspaltung von einem Chloratom eines Chloroformmoleküles, worüber zwischen Harker und Cronheim Übereinstimmung besteht; aber sehr wahrscheinlich ist dann auch die weitere Reaktion, die das erste Glied in der Cronheim'schen Kette bildet:

$$Cl + CHCl_3 = HCl + CCl_3 + 4{,}6 \text{ kcal.}$$

Jedenfalls erscheint diese Reaktion wahrscheinlicher als die Vereinigung zweier Chloratome. Experimentell ist bei unseren Versuchen eine Jodabscheidung aus Jodkalium auch nicht spurenweise zu beobachten gewesen. Abweichend davon hat Harker eine Jodabscheidung nach der Bestrahlung beobachtet. Auf Chlorwasserstoff wurde bei Harker nicht geprüft. Ein Unterschied der Versuchsanordnung besteht nun darin, daß Harker das Chloroform nicht durch mehrfache Vakuumdestillation sorgfältig von Sauerstoff befreit hat. Wie unsere in der folgenden Tabelle (Tabelle 3) mitgeteilten Versuche mit sauerstoffhaltigem Chloroform zeigen, entsteht nämlich bei der Bestrahlung in diesem Fall ein jodabscheidender Körper. Die Vermutung liegt nahe, daß Harkers Versuchsergebnis durch eine geringe Verunreinigung mit Sauerstoff hervorgerufen ist. Dafür spricht auch seine Beobachtung,

Tabelle 3. Chloroform mit Sauerstoff über Calciumchlorid getrocknet.

Versuchs-Nr.		Bestrahl.-Bedingung	Belicht.-Dauer in Std.	Art des Bestrahl.-Gefäßes	Angewandte Menge $CHCl_3$ in Gramm	Eingestr. Energie in r	Energie nach Schwächung im $CHCl_3$ absorbiert	Chlorwasserstoff-Ausbeute in 10^{-6} Mol	Chlorwasserstoff-Ausbeute in Mol pro 1 r	Chlor- oder Oxyd-Ausbeute in 10^{-6} Mol	Chlor- oder Oxyd-Ausbeute in Mol pro 1 r
1	a)	W.-Antik. 65 kV 6 mA	12	Jenaer Glas	68	68000	67000	17,7	49×10^{-10}	133	380×10^{-10}
	b)	„	12	„	68	68000	67000	17,7	49×10^{-10}	140	380×10^{-10}
2	a)	„	12	„	62	68000	67000	17,7	49×10^{-10}	—	—
	b)	„	12	„	62	68000	67000	—	—	140	380×10^{-10}

daß die Zersetzlichkeit des Chloroforms (wie es bei der Anregung mit α - Strahlen von ihm festgestellt wurde) sich stark vermindert, wenn nur eine ganz geringfügige Zersetzung vorausgegangen ist. Harker führt diesen Befund auf eine hemmende Wirkung der Zersetzungsprodukte zurück, die danach ungeheuer groß sein müßte. Wahrscheinlich beruht aber diese Verminderung des Reaktionsvermögens auf der Erschöpfung der Sauerstoff-Spuren, die in dem Chloroform zugegen waren. Dafür spricht auch die Beobachtung von Glocker und Baumeister, wonach eine Jodoformlösung in Chloroform bei der Bestrahlung nur dann empfindlich Jod abscheidet, wenn gelöster Sauerstoff zugegen ist. Die Röntgenempfindlichkeit dieses früher für Dosismessung vorgeschlagenen Systems ist gerade durch den Sauerstoffgehalt bestimmt. Bei der Bestrahlung von reinem Chloroform-Dampf mit ultraviolettem Licht erhielt Douglas Hill auch nur Chlorwasserstoff und kein Chlor.

Wenn so die beobachtete Reaktion bei Harker und bei Cronheim anscheinend nicht die gleiche ist, indem der eine eine Oxydation und der andere eine Chlorwasserstoff-Abspaltung beobachtet hat, so erscheint der Vergleich der Elektronenanregungsenergie ohne Sinn. Der Harkerschen Messung haftet röntgenphysikalisch die Ungenauigkeit an, daß sie die Streustrahlung mit Unrecht vernachlässigt. Von der annähernd monochromatischen Strahlung Cronheims (0,21 Angström-Einheiten) wurde etwa $^1/_3$ gestreut und davon wieder $^1/_4$ wurde in der 4 cm tiefen Schicht Cronheims nicht absorbiert. Da Harker seine Röhre viel härter betrieben hat als Cronheim (mit 140 kV anstatt 100 kV), und da seine Schicht nur 1 cm tief war, mußte der Streuverlust bei ihm erheblich größer sein. Eine Berechnung darüber ist nicht durchzuführen, weil er praktisch mit ungefilterter Strahlung gearbeitet hat. Wie wenig Harker dem Unterschied zwischen Absorption und Streuung Rechnung trägt, geht am deutlichsten daraus hervor, daß er eine γ - Strahlung, die durch 3 mm Blei gehärtet ist, und nachher beim Durchgang durch die 1,94 cm dicke Chloroformschicht noch 8,9 % ihrer Intensität verliert, als in diesem Betrage von Chloroform absorbiert betrachtet. Demgemäß kommt er denn auch bei der Berechnung, wieviel γ - Strahlenenergie zur Zerstreuung von 1 Mol Chloroform absorbiert werden muß, zu dem unverständlichen Wert von 251,3 kcal.

Bei der Bestrahlung von sauerstoffhaltigem Chloroform wurde ein aus Jodkalium jodabscheidender Körper festgestellt, wie dies auch schon durch Cronheim gefunden worden ist. Auch bei diesen Versuchen handelt es sich um ein durch mehrfache Vakuumdestillation zunächst von Wasser und Luft befreites und nachträglich mit reinem Sauerstoff begastes Chloroform. Bei diesen Versuchen (vergleiche Tabelle 3 mit

reinem Sauerstoff) tritt eine Erhöhung der Chlorwasserstoff-Ausbeute auf, und daneben in einer etwa 10 mal größeren Menge ein aus Jodkalium jodabscheidender Körper. Den Hinweis von Harker, daß die bei Cronheim angegebene Farbreaktion mit Jodoform-Lösung kein zwingender Beweis dafür sei, daß der jodabscheidende Körper eine Chlorsauerstoff-Verbindung und nicht reines Chlor sei, halten wir für berechtigt. Doch kann die Frage nach der Natur dieses Körpers gerade nach unseren neuen Versuchen noch nicht als geklärt gelten. Bei Cronheim wurde er auf Grund weniger Versuche nach einer noch wenig entwickelten Methodik für unterchlorige Säure gehalten. Diese Deutung war möglich, weil die Gesamtazidität des wässerigen Auszuges immer viel größer war als die aus der Jodabscheidung berechnete Menge von unterchloriger Säure, so daß die Gesamtazidität in einem Betrag von Chlorwasserstoff und in einen Betrag von unterchloriger Säure sich aufteilen ließ. Bei den neueren Versuchen ist die Azidität aber ungefähr 10 mal kleiner als sie sein müßte, wenn der jodabscheidende Körper unterchlorige Säure wäre. Vom Standpunkt der Analyse aus besteht kein Bedenken, ihn für elementares Chlor zu halten. Eine geringe Hydrolyse des Chlors mit dem bei Ausschütteln verwandten Wasser während der Arbeitsgänge würde dann auch die Zunahme an Chlorwasserstoff erklären, die gegenüber den Bestrahlungsversuchen mit sauerstoffreiem Chloroform zu bemerken ist. Nun ist aber formelmäßig eine Abspaltung von Chlor, die an die Gegenwart von Sauerstoff gebunden ist, nur dann leicht zu verstehen, wenn für das abgespaltene Chlor der Sauerstoff in die Kohlenstoff-Bindung eintritt. Das ergäbe beim Chloroform ein Monochlorid der Kohlensäure, das ganz leicht verseifbar sein müßte. Der hierbei gebildete Chlorwasserstoff müsse der Chlormenge äquivalent sein. Das ist aber auch nicht annähernd der Fall. Bei der Oxydation des Tetrachlorkohlenstoffes müßte nach diesem Reaktionsschema Phosgen entstehen. Ernest H. Lyons jun. und Rosceo G. Dickinson[10]) haben gezeigt, daß bei der Anregung mit ultraviolettem Licht tatsächlich elementares Chlor und ionisiertes Chlor aus der Phosgenverseifung in genau äquivalenten Mengen entstehen. Die Verfasser konnten auch die äquivalente Kohlensäuremenge nachweisen, die bei unserer Analysenmethode nicht in Erscheinung treten konnte, weil die Silberfüllung in salpetersaurer Lösung gemacht worden war.

Zum Vergleich mit den Chloroformversuchen wurden auch Röntgenbestrahlungen von Tetrachlorkohlenstoff vorgenommen (siehe Tabelle 4 und 5), bei denen allerdings das schwefelfreie Tetrachlorkohlenstoff-Präparat offensichtlich nicht völlig frei von Kohlenwasserstoffen war,

[10]) Ernest H. Lyons jun. und Rosceo G. Dickinson, J. Amer. chem. Soc. 57, 443—46, 1935.

Tabelle 4. Tetrachlorkohlenstoff, wasser- und sauerstoffrei.

Versuchs-Nr.	Bestrahl.-Bedingung	Belicht.-Dauer in Std.	Art des Bestrahl.-Gefäßes	Angewandte Menge $CHCl_3$ in Gramm	Eingestr. Energie in r	Energie nach Schwächung im $CHCl_3$ absorbiert	Chlorwasserstoff-Ausbeute in 10^{-6} Mol	Chlorwasserstoff-Ausbeute in Mol pro 1 r
1 a)	W.-Antik. 65 kV 6 mA	12	Quarz	93	89000	88600	18,5	40×10^{-10}
1 b)	„	12	„	93	89000	88600	—	—
2	W.-Antik. 65 kV 6 mA	12	Quarz	94	89000	88600	18,4	40×10^{-10}

Tabelle 5. Tetrachlorkohlenstoff mit Sauerstoff über Calciumchlorid getrocknet.

Versuchs-Nr.	Bestrahl.-Bedingung	Belicht.-Dauer in Std.	Art des Bestrahl.-Gefäßes	Angewandte Menge $CHCl_3$ in Gramm	Eingestr. Energie in r	Energie nach Schwächung in $CHCl_3$ absorbiert	Chlorwasserstoff-Ausbeute in 10^{-6} Mol	Chlorwasserstoff-Ausbeute in Mol pro 1 r	Chlor- oder Oxyd-Ausbeute in 10^{-8} Mol	Chlor- oder Qxyd-Ausbeute in Mol pro 1 r
1 a)	W.-Antik. 65 kV 6 mA	12	Quarz	94	89000	88600	14,9	32×10^{-10}	85	190×10^{-10}
1 b)	„	12	Jenaer Glas	71	68000	67400	19,0	52×10^{-10}	66,5	190×10^{-10}
2 a)	W.-Antik. 65 kV 6 mA	12	Jenaer Glas	74	68000	67400	18,9	53×10^{-10}	—	—
2 b)	„	12	„	74	68000	67400	—	„	72	190×10^{-10}
3 a)	W.-Antik. 65 kV 6 mA	12	Jenaer Glas	73	68000	67500	18,8	53×10^{-10}	—	—
3 b)	„	12	„	73	68000	67500	—	—	72,4	190×10^{-10}

denn es ergaben sich auch hier geringe Mengen von Chlorwasserstoff. Kennzeichnend ist aber, daß auch hier die Chlorwasserstoffmenge sich bei der Begasung mit Sauerstoff nicht erkennbar vermehrt, während ein jodabscheidender Körper in 10 mal größerer Menge als bei der Bestrahlung des sauerstoffreien Tetrachlorkohlenstoffes auftritt.

Nach dem analytischen Befund könnte der jodabscheidende Körper auch ein Oxyd des Chlors sein. Doch erscheint es unwahrscheinlich, daß der Sauerstoff in Bindung zum Chlor eintritt, ohne auch die am Kohlenstoff freigewordenen Valenzen abzusättigen. Formelmäßig wäre auch die Bildung eines Sauerstoff-Atoms als Äther-Sauerstoff zwischen 2 Kohlenstoff-Atomen möglich, was dann ein nicht verseifbarer Körper wäre und damit zu keinem Widerspruch gegen das Analysenergebnis führen würde. Aber auch dieser Reaktionsverlauf ist unwahrscheinlich. So kann die Frage nach der Natur des jodabscheidenden Stoffes noch nicht als geklärt gelten. Daß die Röntgenreaktion kompliziert ist, wurde durch die Beobachtung von Cronheim gestützt, daß sehr stark bestrahltes Chloroform beim Verdampfen in erkennbarer Menge einen schwer flüchtigen, also offenbar kondensierten Rückstand hinterließ.

II. Bestrahlung von feuchtem Chloroform.

Weiterhin wurde die schon bei Cronheim berührte aber nicht näher erörterte Frage nach einem Einfluß der Feuchtigkeit untersucht. Bei den neuen Versuchen ergab ein mit Wasser gesättigtes Chloroform größenordnungsmäßig dieselbe Chlorwasserstoffmenge und abweichend von Cronheim nicht in nachweisbarer Menge den jodabscheidenden Körper (Tabelle 6). Bei der Chlorwasserstoffbildung ist übereinstimmend mit den weniger genauen Versuchen Cronheims eine geringe Vermehrung festzustellen. Es liegt die Vermutung nahe, daß es sich hierbei aber nicht um eine Mitwirkung des Wassers bei der Reaktion handelt. Aus den bei Cronheim dargelegten und durch das Wiederfinden der für die Reaktionsanregung erforderlichen Elektronenenergie bestätigten Gründen ist ja die Chlorwasserstoffbildung eine Kettenreaktion. Es erscheint möglich, daß durch das Trocknen mit Kalzium-Chlorid eine kettenabbrechende Substanz in minimaler Menge in das Chloroform hineingelangt ist, die in dem ungetrockneten Chloroform fehlt. Dafür sprechen auch die hier angeführten Versuche mit Tetrachlorkohlenstoff (Tabelle 7). Hier wurde ein Tetrachlorkohlenstoff benutzt, das als reinstes Präparat bezogen, aber nicht mit Kalzium-Chlorid vorbehandelt war. Es mag nicht völlig wasserfrei gewesen sein, aber die Vermehrung des Wassergehaltes bis zur Sättigungsmenge änderte die Chlorwasserstoff-Ausbeute eindeutig gar nicht. Bei diesem Parallel-Versuch bleibt ebenso wie bei dem Versuch mit Chloro-

Tabelle 6. Chloroform mit Wasser, sauerstoffrei.

Versuchs-Nr.	Bestrahl.-Bedingung	Belichtungs-Dauer in Std.	Art des Bestrahl.-Gefäßes	Angewandte Menge $CHCl_3$ in Gramm	Eingestr. Energie in r	Energie nach Schwächung im $CHCl_3$ absorbiert	Chlorwasserstoff-Ausbeute in 10^{-6} Mol	Chlorwasserstoff-Ausbeute in Mol pro 1 r
1 a)	W.-Antik. 65 kV 8 mA	10	Quarz	85	76000	75400	9,02	23×10^{-10}
1 b)	"	10	"	85	76000	75400	9,22	23×10^{-10}
2	W.-Antik. 65 kV 6 mA	12	Quarz	80	91200	90400	17,7	36×10^{-10}
3	W.-Antik. 65 kV 6 mA	12	Quarz	81	91200	90000	7,6	$14{,}4\times10^{-10}$
4	W.-Antik. 65 kV 6 mA	12	Quarz	86	89000	88500	17,8	38×10^{-10}

Tabelle 7. Tetrachlorkohlenstoff mit Wasser, sauerstoffrei.

Versuchs-Nr.	Bestrahl.-Bedingung	Belichtungs-Dauer in Std.	Art des Bestrahl.-Gefäßes	Angewandte Menge $CHCl_3$ in Gramm	Eingestr. Energie in r	Energie nach Schwächung im $CHCl_3$ absorbiert	Chlorwasserstoff-Ausbeute in 10^{-6} Mol	Chlorwasserstoff-Ausbeute in Mol pro 1 r
1	W.-Antik. 65 kV 6 mA	12	Quarz	94	86500	86100	17,2	38×10^{-10}
2	W.-Antik. 65 kV 6 mA	12	Quarz	94	86500	86000	17,3	38×10^{-10}

form die Bildung eines jodabscheidenden Körpers völlig aus. Auch Lyons und Dickinson fanden für die Zersetzung von Tetrachlorkohlenstoff mit ultraviolettem Licht, daß bei Abwesenheit von freiem Sauerstoff eine Chlorbildung ausbleibt. Versuche mit Wasserzusatz sind von diesen Verfassern nicht gemacht worden.

Man kann auf Grund der bisher mitgeteilten Versuche sagen, daß die Chlorwasserstoffbildung aus Chloroform von Verunreinigungen sehr abhängig ist, was dafür spricht, daß die Ketten nicht sehr lang sind, und daß hier eine Reaktion vorliegt, an der wirklich allein das Chloroform beteiligt ist.

Cronheim hat schon gezeigt, daß man zu einer Chlorwasserstoffbildung auch gelangt, wenn die Chloratome und die Wasserstoffatome nicht an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden sind. Es wurden damals Mischungen von Tetrachlorkohlenstoff mit Ligroin bestrahlt. Neue Versuche in der verbesserten Anordnung zeigten beim Bestrahlen von Gemischen von Tetrachlorkohlenstoff mit Hexan, daß hierbei nicht nur in bezug auf die absorbierte Röntgenenergie fast dieselbe Chlorwasserstoffmenge entsteht, sondern daß diese Menge vom Hexan-Zusatz weitgehend unabhängig ist (Tabelle 8). Zu dem als rein gekauften Tetrachlorkohlenstoff, der offenbar von vornherein nicht völlig kohlenwasserstoffrei war, wurden 0,75—8,3 Mol. % Hexan zugesetzt, ohne daß dies an der Chlorwasserstoffausbeute irgend etwas änderte. Dieses besondere Verhalten der Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber den Konzentrationsänderungen eines Reaktionsteilnehmers ist ein starkes Argument für das Vorliegen einer Kettenreaktion.

Unser Befund, daß die Chlorwasserstoffbildung aus Chloroform von der Reinheit des Präparates wenig abhängig ist und sich nicht einmal erheblich ändert, wenn man statt Chloroform Tetrachlorkohlenstoff und Hexan in sehr verschiedenen Mischungsverhältnissen nimmt, unterscheidet diese Reaktion grundsätzlich von der von Harker beobachteten Reaktion der Chlorabscheidung. Harker erhielt schon bei 2 hochgereinigten, aber nicht besonders von Sauerstoff befreiten Chloroformproben und erst recht nicht bei solchen, die einer ganz geringen Vorzersetzung unterlegen hatten, Übereinstimmung. Das stützt die schon früher ausgesprochene Vermutung, daß Harker bei seinen α-Strahlen-Versuchen nicht eine primäre Zerfallsreaktion des Chloroforms, sondern eine Reaktion für die zufällig anwesenden geringen Sauerstoffmengen erfaßt hat.

Die Oxydationsreaktion des Chloroforms im Licht ist bekanntlich durch Zusatz von Alkohol abzubremsen. Beim Vermischen vom entgasten Alkohol tritt aber die Chlorwasserstoffbildung wie bei der Bestrahlung von reinem Chloroform auf. Also auch hiergegen ist die primäre

Röntgenreaktion unempfindlich und ihre kurzen Ketten werden von Alkohol ebenso wenig abgebrochen wie vom Wasser (Tabelle 9).

Schließlich wurden noch Versuche angestellt, bei denen Wasser und Sauerstoff gleichzeitig zugegen waren (Tabelle 10 und 11). Mit Wasser und Sauerstoff wurde an Chlorwasserstoff etwa dieselbe Ausbeute erhalten wie bei der Bestrahlung mit sauerstoffreiem feuchten Chloroform und zuzüglich etwa die zehnfache Menge von dem jodabscheidenden Körper, also genau das, was zu erwarten war. Beim Tetrachlorkohlenstoff ergab sich derselbe Befund.

Zusammenfassung.

1. Die primäre Reaktion beim Röntgenstrahlenzerfall von reinem Chloroform ist eine Chlorwasserstoffbildung.

2. Die Röntgenempfindlichkeit von dampfförmigem Chloroform ist geringer als die vom flüssigen Chloroform; dies ist vermutlich auf eine Verschiedenheit in der Kettenlänge zurückzuführen. Das Versuchsergebnis schließt nicht aus, daß die Ketten im gasförmigen Zustand noch aus 4 Gliedern besteht, wie dies für die vom ultravioletten Licht angeregte Reaktion von Douglas Hill behauptet worden ist.

3. Im flüssigen Zustand wird durch Wasserzusatz die Chlorwasserstoffbildung nicht nennenswert beeinflußt. Bei völligem Ausschluß von Sauerstoff tritt die Bildung eines aus Jodkaliumlösung jodabscheidenden Körpers nicht auf.

4. Bei der Sättigung mit Sauerstoff wird ein aus Jodkalium jodabscheidender Körper in etwa 10 mal größerer Menge gefunden als die unverändert gebliebene Chlorwasserstoffbildung. Über die Natur dieses jodabscheidenden Stoffes kann nichts Bestimmtes gesagt werden; es kann sich um Chlor oder um ein Oxyd des Chlors handeln.

5. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasser und von Sauerstoff wird die Ausbeute an dem jodausscheidenden Körper etwa gleich der im trockenen Chloroform gefundenen.

6. Ein Gemisch von Tetrachlorkohlenstoff mit Hexan verhält sich in bezug auf die Chlorwasserstoffbildung quantitativ weitgehend wie Chloroform. Die Chlorwasserstoff-Ausbeute ist bei einem von 1 bis 8 Mol. % wechselnden Hexan-Zusatzes sogar unabhängig vom Hexangehalt.

Tabelle 8. Tetrachlorkohlenstoff mit Hexan.

Versuchs Nr.		Bestrahl.-Bedingung	Belicht.-Dauer in Std.	Art des Bestrahl-Gefässes	Angew. Menge des CCl_4 u. Hexan in Gramm	cm^3 CCl_4	cm^3 Hexan	Mol % Hexan	Eingestr. Energie in r	Energie nach Schwächung im CCl_4 absorbiert	Chlorwasserstoff Ausbeute in 10^{-6} Mol	Chlorwasserstoff-Ausbeute in Mol pro 1 r
1	a)	W.-Antik. 65 kV 6 mA	10	Quarz	93	59,4	0,6	0,75	72000	71700	18,6	49×10^{-10}
	b)	„	10	„	93	59,4	0,6	0,75	72000	71700	18,6	49×10^{-10}
2	a)	W.-Antik. 65 kV 6 mA	10	Quarz	92	57	3,0	4,0	72000	71600	18,6	49×10^{-10}
	b)	„	10	„	92	57	3,0	4,0	72000	71600	18,6	49×10^{-10}
3	a)	W.-Antik. 65 kV 6 mA	10	Quarz	90	54	6,0	8,3	72000	71500	17,9	47×10^{-10}
	b)	„	10	„	90	54	6,0	8,3	72000	71500	18,0	47×10^{-10}

Tabelle 9. Chloroform mit etwa 1% Alkohol.

Versuchs-Nr.	Bestrahl.-Bedingung	Belicht.-Dauer in Std.	Art des Bestrahl.-Gefäßes	Angewandte Menge $CHCl_3$ in Gramm	Eingestr. Energie in r	Energie nach Schwächung im $CHCl_3$ absorbiert	Chlorwasserstoff-Ausbeute in 10^{-8} Mol	Chlorwasserstoff-Ausbeute in Mol pro 1 r
1 a)	W.-Antik. 65 kV 6 mA	10	Quarz	98	76000	75400	9,01	23×10^{-10}
1 b)	"	10	"	98	76000	75400	9,00	23×10^{-10}

Tabelle 10. Chloroform mit Wasser und mit Sauerstoff.

Versuchs-Nr.		Bestrahl.-Bedingung	Belicht.-Dauer in Std.	Art des Bestrahl.-Gefäßes	Angewandte Menge $CHCl_3$ in Gramm	Eingestr. Energie in r	Energie nach Schwächung im $CHCl_3$ absorbiert	Chlorwasserstoff-Ausbeute in 10^{-10} Mol	Chlorwasserstoff-Ausbeute in Mol pro 1 r	Chlor- oder Oxyd-Ausbeute in 10^{-6} Mol	Chlor- oder Oxyd-Ausbeute in Mol pro 1 r
1	a)	W.-Antik. 65 kV 6 mA	12	Jenaer Glas	66	68200	66300	9,7	28×10^{-10}	—	—
	b)	„	12	„	66	68200	66300	—	—	98	280×10^{-10}
2	a)	W.-Antik. 65 kV 6 mA	12	Jenaer Glas	66	68200	67300	9,7	27×10^{10}	—	—
	b)	„	12	„	66	68200	67000	—	—	106	300×10^{-10}

Tabelle 11. Tetrachlorkohlenstoff mit Wasser und mit Sauerstoff.

Versuchs-Nr.		Bestrahl.-Bedingung	Belicht.-Dauer in Std.	Art des Bestrahl.-Gefäßes	Angewandte Menge $CHCl_4$ in Gramm	Eingestr. Energie in r	Energie nach Schwächung im $CHCl_4$ absorbiert	Chlorwasserstoff-Ausbeute in 10^{-6} Mol	Chlorwasserstoff-Ausbeute in Mol pro 1 r	Chlor- oder Oxyd-Ausbeute in 10^{-6} Mol	Chlor- oder Oxyd-Ausbeute in Mol pro 1 r
1	a)	W.-Antik. 65 kV 6 mA	10	Jenaer Glas	69	56900	56200	15,4	51×10^{-10}	—	—
	b)	„	10	„	69	56900	56200	—	—	61,2	210×10^{-10}
2	a)	W.-Antik. 65 kV 6 mA	10	Jenaer Glas	70	56900	56200	15,1	51×10^{-10}	—	—
	b)	„	10	„	70	56900	56200	—	—	65,5	210×10^{-10}

Herrn Professor Dr. Paul Günther danke ich aufrichtig für seine Anregung und unermüdliche Unterstützung bei der Ausführung vorliegender Arbeit.

Lebenslauf

Ich wurde am 14. März 1912 als Sohn des Fabrikanten Heinrich K o p p zu Köln a. Rh. geboren und bin katholischen Glaubens. Zuerst besuchte ich die Realschule in Köln und seit 1927 die Goethe-Schule (Oberreal-Schule) in Berlin, wo ich 1931 meine Reifeprüfung absolvierte. 1931 begann ich mein Studium auf dem Gebiete der Chemie und Technik an der Technischen Hochschule in Darmstadt. Zwischen 1931 und 1933 arbeitete ich je ½ Jahr als Praktikant in chemischen Fabriken bei der Aug. Nowack AG. in Bautzen i. Sa. und bei der Rockhard Resins Limited in Feltham (England). Als Freiwilliger diente ich beim Heer von 1934—1935. Im Jahre 1935 setzte ich mein Studium an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin fort mit den Hauptfächern Chemie und Physik, Nebenfach Chemische Technologie. Die Ablegung des ersten Verbandsexamens erfolgte im Jahre 1937 und die des zweiten 1938. Nach Beendigung des Sommer-Semesters 1938 erfolgte meine Exmatrikulation und November 1938 begann ich meine Doktorarbeit an dem Physikalisch-Chemischen Institut der hiesigen Universität. Z. Zt. gehöre ich der Wehrmacht als Uffz. und R.O.A. einer Panzerspäh-Aufklärungsabteilung an.

Meine Lehrer waren in Darmstadt die Herren Wöhler, Moldenhauer, Schöpf, Berl, Rau, Zintl; in Berlin die Herren Bodenstein, Günther, Schlenk, Mannich, Wehnelt, Landt, Houben, Riesenfeld, Schröer.